

為什麼非揮發性溶質能使溶液的蒸氣壓下降

邱智宏
省立三重高中

一、前言

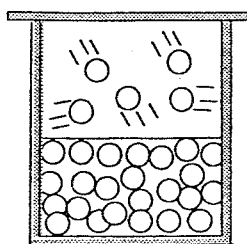
教授現行高中化學第一冊有關拉午耳定律、凝固點下降、及沸點上升等內容時，爲了讓學生更容易了解，大部分教師都會想盡辦法來說明：「爲何添加非揮發性的溶質能使溶液的蒸氣壓下降」。其解釋的方法可歸類如下：

- 1.在溶劑中添加非揮發性溶質時，由於液體表面的一些位置被溶質佔據，阻擋了溶劑分子蒸發到氣相，因而使溶液的蒸氣壓下降。
- 2.非揮發性溶質和溶劑分子間的引力較大，使溶劑不易脫離溶液。
- 3.添加非揮發性溶質使蒸氣壓下降是由實驗得知的結果，無須進一步的說明。

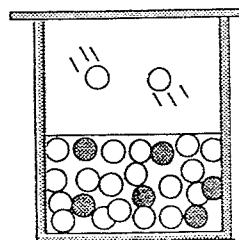
然而，這些說法並不全然正確？也可能會誤導學生。應該怎樣解釋才最接近事實，將在本文中討論。

二、本文

許多大學所用的普化教科書[1-3]在解釋爲何非揮性溶質能使溶劑的蒸氣壓下降時，認爲液體表面存在一定比例的位置被溶質所佔據，因而阻擋溶劑分子脫離液面到氣相中，如圖一所示。由於溶劑分子的蒸發速率因被阻擋而降低，但對溶劑分子由氣相再回到液相的凝結速率卻無影響，因此造成氣—液相的平衡系統中，氣相中的蒸氣壓下降。然而仔細思考，表面位置被阻塞的理論似乎存有矛盾，因爲溶液蒸氣壓的高低與其表面積的大小無關，例如，將液面鋪上幾個軟木塞，使表面的位置大幅減少，依據阻塞理論，蒸氣壓應該下降更多，但事實則否。所以使用阻塞理論向學生解釋蒸氣壓下降的理由，可能會造成概念上的迷思。



(a) 純溶劑



(b) 含非揮發性溶質的溶液

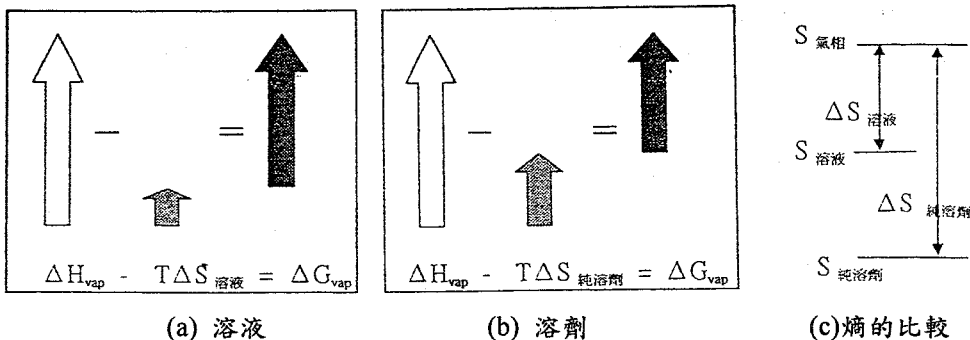
圖一 純溶劑及溶液的蒸氣壓 溶液的蒸氣壓比純溶劑低，因為非揮發性的溶質佔據液體表面的位置，使溶劑分子因被阻塞而降低蒸發速率。

另外，因為溶質和溶劑分子間的引力較大，使得溶劑不易脫離溶液的說法也不正確。理論上，在推導拉午耳定律時，假設溶液為理想溶液，即溶劑分子間、溶質分子間及溶質—溶劑分子間的引力均相同，在混合時，焓(H, enthalpy) 的變化為零。事實上，不管溶液形成時為放熱或吸熱反應，只要溶質為非揮發性物質，均會造成蒸氣下降的現象。如果蒸氣壓的下降不是因為焓的關係，是否應該由熵(S, entropy)的方向來思考。

許多物理的變化過程，例如液體的蒸發，常伴隨自由能(G, free energy) 的變化

$$\Delta G_{\text{vap}} = \Delta H_{\text{vap}} - T\Delta S_{\text{vap}}$$

當 ΔG_{vap} 的數值愈負時，蒸發的過程就愈容易。 ΔH_{vap} 為溶劑分子在液相和在氣相中的能量差，即為蒸發熱(heat of vaporization)，因為是正值，所以不利於溶液的蒸發。而 ΔS_{vap} 為溶劑分子在液相和在氣相中的亂度差，由於分子在氣相中的亂度大於液相， ΔS_{vap} 也為正值。該數值在上式中因有負號，所以正值愈大， ΔG_{vap} 愈小，愈有利於溶液蒸發。由上式可了解，同一種溶液的蒸發，當溫度(T)愈高時， $T\Delta S$ 愈大，所求得的 ΔG_{vap} 變小或負值愈大，愈有利於蒸發的過程，因此蒸氣壓愈高。現在讓我們回頭來討論當純溶劑中加入非揮發性的溶質時，整個系統的自由能變化情形。首先純溶劑和溶液的蒸發熱應該相似，因為溶劑分子在兩者中，均須克服相似的分子間引力，所以同溫時 ΔH_{vap} 在兩種狀態下的數值不同，不可能源自於 ΔH_{vap} 的差別，而是由於 ΔS_{vap} 的不同，因為分子的亂度在純溶劑中比溶液小，因此分子蒸發到氣相後的亂度差，純溶劑的 $\Delta S_{\text{純溶劑}}$ 大於溶液的 $\Delta S_{\text{溶液}}$ ，如圖二(c)如示。另外，由於同溫時純溶劑及溶液具有相同的 ΔH_{vap} ，後者減比較小的 $T\Delta S_{\text{溶液}}$ ，得到正值較大的 ΔG_{vap} ，造成蒸發的過程比較困難，蒸氣壓下降。另外，若加入的溶質愈多，溶液的亂度($S_{\text{溶液}}$)愈大， $\Delta S_{\text{溶液}}$ 就愈小，因此 ΔH 所減掉的 $T\Delta S_{\text{溶液}}$ 就愈小，造成 ΔG_{vap} 變大，蒸發更不易進行，蒸氣壓下降的量因而愈大。再者圖二可補充說明溶液(a)和純溶劑(b)含有相同的 ΔH_{vap} ，但兩者熵的變化不同(c)，造成前者有較大正值的 ΔG_{vap} ，使蒸發過程較困難，蒸氣壓因而下降。



圖二 溶液和純溶劑的 ΔH 、 ΔS 和 ΔG 的比較

(下轉第 33 頁)